



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|----|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01M , C25B , D01F | A2 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/41251 (43) Date de publication internationale: 13 juillet 2000 (13.07.00) |
|--|----|--|

| | |
|--|--|
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/03316 (22) Date de dépôt international: 30 décembre 1999 (30.12.99) | (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (30) Données relatives à la priorité: 98/16630 30 décembre 1998 (30.12.98) FR | Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i> |
| (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): MESSIER-BUGATTI [FR/FR]; Zone Aéronautique Louis Breguet, F-78140 Vélizy Villacoublay (FR). | |
| (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): OUVRY, Ludovic [FR/FR]; 12 Rue Bellecordières, F-69002 Lyon (FR). NICOLAUS, Nathalie [FR/FR]; 3 Rue Meunier, F-69100 Villeurbanne (FR). PARMENTIER, Philippe [FR/FR]; 146 Rue Louis Becker, F-69100 Villeurbanne (FR). | |
| (74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158 Rue de L'Université, F-75340 Cedex 07 Paris (FR). | |

(54) Title: GASEOUS DIFFUSION ELECTRODE AND USE IN CATALYSED ELECTROCHEMICAL PROCESSES

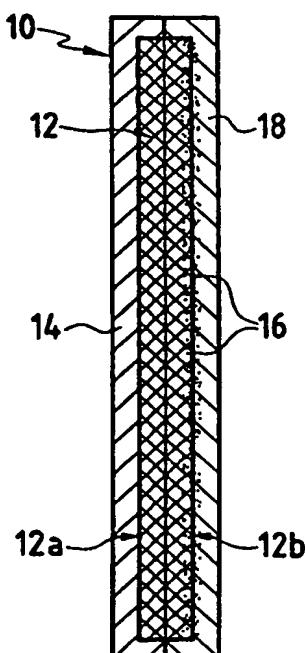
(54) Titre: ELECTRODE A DIFFUSION GAZEUSE ET APPLICATION AUX PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES CATALYSÉS

(57) Abstract

The invention concerns a gaseous diffusion electrode comprising an activated carbon fibre fabric (12) having a first surface coated with a hydrophobic material (14) and a second surface whereon are directly fixed catalyst particles (16) dispersed substantially homogeneously on the fibres. The electrode is useful in an electrochemical cell unit of a fuel cell with proton-exchanging membrane, or in an electrochemical reactor for example for making chlorine-soda.

(57) Abrégé

Une Électrode à diffusion gazeuse comprend un tissu (12) en fibres de carbone activé ayant une première face enrobée de matériau hydrophobe (14) et une deuxième face sur laquelle sont fixées directement des particules de catalyseur (16) dispersées de façon sensiblement homogène sur les fibres. L'électrode est utilisable dans une cellule électrochimique de pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ou dans un réacteur électrochimique par exemple pour la fabrication de chlore-soude.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-534773

(P2002-534773A)

(43)公表日 平成14年10月15日(2002.10.15)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/96

識別記号

F I
H 01 M 4/96

テ-マ-ト⁷(参考)

C 25 B 1/16
1/26

C 25 B 1/16
1/26

M 4 K 0 1 1
B 4 K 0 2 1
H 5 H 0 1 8
5 H 0 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 33 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-592889(P2000-592889)
(86) (22)出願日 平成11年12月30日(1999.12.30)
(85)翻訳文提出日 平成12年8月23日(2000.8.23)
(86)国際出願番号 PCT/FR99/03316
(87)国際公開番号 WO00/41251
(87)国際公開日 平成12年7月13日(2000.7.13)
(31)優先権主張番号 98/16630
(32)優先日 平成10年12月30日(1998.12.30)
(33)優先権主張国 フランス(FR)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US

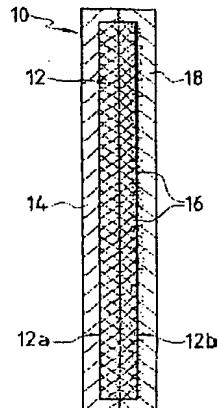
(71)出願人 メシェーブガッティ
フランス国, 78140 ベリジィーピラクー
ブレイゾーヌ アエロノーティク ルイ
ブレケ (番地なし)
(72)発明者 ルドビック・ウブリー
フランス、エフ-69002リヨン、リュ・ペ
ルコーディエール12番
(72)発明者 ナタリー・ニコロ
フランス、エフ-69008リヨン、リュ・サ
ン・モーリス24番
(74)代理人 弁理士 青山 葉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガス拡散電極、及び触媒を用いた電気化学プロセスへの応用

(57)【要約】

ガス拡散電極は、活性炭繊維の布(12)を有する。この布は、疎水性材料(14)で覆われた第1の面と、触媒粒子(16)が直接固着した第2の面とを有する。触媒粒子は、繊維上に略均一に分布している。電極は、例えば塩素や苛性ソーダを製造するために、陽子交換膜燃料電池の電気化学的電池、又は電気化学反応器に用いることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭纖維の多孔質基板を有し、該基板上に、電気化学反応用の触媒粒子が直接固定されたガス拡散電極において、

上記基板は、少なくとも部分的に疎水性材料で覆われた凝集性生地(12)であることを特徴とする電極。

【請求項2】 活性炭纖維の生地は織布(12)であることを特徴とする請求項1の電極。

【請求項3】 上記生地(12)は、該生地上に固定された触媒粒子にガスがアクセスできるように、アレイ状の微小な通路を有することを特徴とする請求項1又は2の電極。

【請求項4】 上記生地(12)の纖維は、セルロースプリカーサからなることを特徴とする請求項1～3のいずれかの電極。

【請求項5】 上記生地(12)の纖維は、レーヨンプリカーサからなることを特徴とする請求項4の電極。

【請求項6】 上記生地(12)の纖維は、紡糸前にビスコース溶液に混ぜたカーボンブラックを含むビスコースプリカーサからなることを特徴とする請求項4又は5の電極。

【請求項7】 活性炭纖維の生地(12)は、平均の大きさが0.3～10nmの範囲の孔を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかの電極。

【請求項8】 活性炭纖維の布(12)は、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上の所定の表面積を有することを特徴とする請求項1～7のいずれかの電極。

【請求項9】 活性炭纖維の布(12)は、疎水性材料(14)で覆われた第1の面(12a)と、第1の面の反対側に配置され、触媒粒子(16)が固定された第2の面(12b)とを有することを特徴とする請求項1～8のいずれかの電極。

【請求項10】 触媒粒子(16)は、固体の電解質(18)と接触していることを特徴とする請求項9の電極。

【請求項11】 陽子交換膜を備えた燃料電池の電気化学的電池において、請求項1～10のいずれか1つに係る電極を少なくとも1つ有することを特徴と

する電気化学的電池。

【請求項12】 陽子交換膜を備えた燃料電池において、請求項11に係る電気化学的電池を少なくとも1つ有することを特徴とする燃料電池。

【請求項13】 請求項1～10のいずれか1つに係るガス拡散電極を少なくとも1つ備えた電気化学反応器。

【請求項14】 請求項1～10のいずれか1つに係る空気又は酸素拡散カソードを有することを特徴とする請求項13の反応器。

【請求項15】 請求項1～10のいずれか1つに係る水素拡散アノードを有することを特徴とする請求項13の反応器。

【請求項16】 ガス拡散電極の作製方法において、

活性炭纖維の基板を用意するステップと、基板を、電気化学反応触媒用のプリカーサに接触させるステップと、基板の纖維上に触媒粒子を固定させるようにプリカーサを処理するステップとを含み、

活性炭纖維基板を第1及び第2の面を有する凝集性生地として用いる点、第1の面付近の生地部分を疎水性材料で覆う点、及び、第2の面付近の残りの生地部分の纖維上に触媒を付着させる点を特徴とする方法。

【請求項17】 使用される活性炭纖維の生地が織布であることを特徴とする請求項16の方法。

【請求項18】 触媒を付着させる前に、活性炭纖維の生地に対し酸化処理を行うことを特徴とする請求項16又は17の方法。

【請求項19】 触媒プリカーサの処理は、生地の第1の面を介して導いたガスによる還元ステップを含むことを特徴とする請求項16～18のいずれかの方法。

【請求項20】 上記生地は、該生地の第1の面を液状組成物で覆うことにより、疎水性材料で部分的に覆われることを特徴とする請求項16～19のいずれかの方法。

【請求項21】 疎水性材料による生地の部分的な被覆は、生地の第1の面上に配置した疎水性材料のシートとともに生地にローラをかけることにより行うことを特徴とする請求項16～19のいずれかの方法。

【請求項22】 疎水性材料のシートを上記生地の第1の面上に固着することにより、生地が部分的に疎水性材料で覆われることを特徴とする請求項16～19のいずれかの方法。

【請求項23】 疎水性材料を含む組成物を上記生地の第1の面上に散布することにより、生地が部分的に疎水性材料で覆われることを特徴とする請求項16～19のいずれかの方法。

【請求項24】 疎水性材料を含む組成物を散布しながら、上記生地の第2の面を加熱することを特徴とする請求項23の方法。

【請求項25】 上記疎水性材料は、カーボンブラックで充填されることを特徴とする請求項16～24のいずれかの方法。

【請求項26】 触媒を付着させる前に、疎水性材料を焼結するための熱処理ステップを含む請求項20～25のいずれかの方法。

【請求項27】 請求項16～26のいずれかの方法において、該方法は、ストリップ状の活性炭繊維の布を移動させながら行われ、その後、布を電極として切断することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、触媒を用いた電気化学プロセスにおいて用いられるガス拡散電極に関する。応用分野は、例えば塩素／苛性ソーダを製造するための、陽子交換膜タイプの燃料電池、及び電気化学反応器である。本発明はまた、上記電極の作製方法に関する。

【0002】

(背景技術)

陽子交換膜燃料電池に用いられるタイプの電極は、拡散域と活性域を有する。従来の方法では、拡散域は、炭素やグラファイト布などの基板を有し、この基板は、供給されるガスを活性域に分散させるための分散機能と、(電気を通す基板の性質による)集電機能と、及び機械的な強さを電極に与える構造的機能とを備えている。活性域は、電解質と接触する触媒(例えば白金)を有する。

【0003】

このような電極は、仏特許公開番号FR-2744840 A1に記載されている。拡散域は、疎水性の材料である、カーボンブラックで充填されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)内に設けられた炭素布により形成されてた層である。活性域は、デュポン・ドゥ・ヌムール(DuPont de Nemours)社の「ナフィオン(Nafion)」などの固体の電解質と接触する白金粒子を支持する、選択的に活性化された炭素の粒でできている。

【0004】

こうしたタイプの公知の電極は制限を受ける。活性炭の粒は、燃料ガス(H₂)が触媒粒子に近づくのを困難にするほど曲がりくねって(tortuous)いる。電解質を介して移動するために陽子(H⁺)を取り出す際に同様の制限が存在する。さらに、活性域の構造は、積層された炭素の粒(直径が数ミクロン～数百ミクロン)により構成されており、有害な抵抗効果を生じさせる。

【0005】

加えて、これら公知の電極を作製する方法は、PTFEを焼結するための熱処

理を含み、この処理は、活性域が形成されてから行われるので、触媒に損傷を与える場合がある。

【0006】

他の文献としては、触媒 (Pt) を活性炭纖維に直接固定する必要のある電気化学プロセスに用いるのに適したガス拡散電極に関するものがある。

【0007】

これは、表面化学及び触媒に関する研究(Studies in Surface Science and Catalysis) (114巻、1998年) におけるヤマモト氏らによる文献「ミクロ細孔におけるCO₂の電気化学的削減(Electrochemical reduction of CO₂ in micropores)」(XP-002119197)に利用されている。電極の拡散域は、アセチレンブラック及びPTFEの混合物で形成されている。一方、活性域は、金属触媒を有する活性炭纖維、アセチレンブラック、及びPTFEの混合物で形成されている。これらは適度に形付けられて、熱処理が施される。

【0008】

TANSO (1992年、155号、p. 407~410)におけるジェー・エッチ・リュー氏らによる文献「リン酸燃料電池用のAFC/アセチレンブラックのハイブリッド電極におけるカソードの性能(Cathode performance of AFC/acetylene black hybrid electrodes for phosphoric acid fuel cell)」(XP-002119196)を参照することもできる。白金を固着させたカーボンブラックと、白金を固着させた短纖維の活性炭と、PTFEとからなる混合物を形付け、PTFEを焼結するために熱処理を施す。この場合もまた、触媒を固着した後に熱処理を行う。短纖維の活性炭があることで、電流密度に関する電極の特性を向上させることができる。最適条件は、白金を有する活性炭纖維の重量比が20%、白金を有するアセチレンブラックの重量比が80%のとき得られる。

【0009】

同一の応用分野に対し電極を作製する上記プロセスを単純化したものが、日本国特許公開番号JP-64/014873 Aにおいて提案されている。ここでは、触媒を設けた短纖維(長さ5~6mm)活性炭のみを用いたものが提案されている。纖維基板のマクロ細孔を閉鎖することなく、リン酸が纖維のミクロ細孔

を湿润させると仮定して、疎水性材料（P T F E）なしで行うことも提案されている。しかしながら、これは、纖維を用い且つ少なくとも拡散域において疎水性材料の存在が必要な、他のガス拡散電極分野に転用することができるわけではない。

【0010】

(発明の目的と概要)

本発明の目的は、ガス拡散電極が用いられる電気化学的装置の動作及び効率を向上させることのできるガス拡散電極を提案することである。

【0011】

本発明の別の目的は、触媒に損傷を与えることなく、加えて触媒を最も効果的に使用できるためのガス拡散電極製造方法を提案することである。

【0012】

本発明において、ガス拡散電極は、活性炭纖維(activated carbon fibers)の多孔質基板を有し、この基板上に電気化学反応用に触媒粒子が直接固定される。基板は、少なくとも一部が疎水性材料で覆われた凝集性生地(cohesive fabric)である。

【0013】

本願において、用語「活性炭纖維」は、活性炭の連続又は不連続のフィラメントを意味する。導電性を高める点で連続フィラメントが好適である。

【0014】

本願において、用語「活性炭纖維の凝集性生地」は、電極の製造プロセスの間手で扱えるのに十分なだけでなく、意図した使用のために必要な機械的強さを有するのに十分な機械的特性を本來的に有する生地を意味する。

【0015】

活性炭纖維の生地は、好適には織り布である。他の凝集性生地（例えば、可能な限り種々の方向に積層され、且つ例えばニードリングにより結合させた一方向纖維のシートの束）を使用してもよい。便宜上、以下の記載において、用語「布(cloth)」は、織る織らないにかかわらず凝集性生地を示す。

【0016】

本発明は、活性炭纖維の布が、該布を介して導くガスを拡散する機能、電子を通す機能、電極に機械的強さを与える構造的要素を供給する機能、及び触媒を支持する機能を同時に果たす点で特筆される。

【0017】

布は、導入したガスを触媒粒子まで導くアレイ状の微小な通路を有し、これにより、布に支持された各活性部分とガスとが反応するのが有利である。

【0018】

活性化炭素纖維の布は、直徑の小さなフィラメントがアレイ状に構成された構造を有するので、曲がりくねった性質及び抵抗効果はともに、上述した先行技術において用いられる炭素の粒の場合より小さい。

【0019】

加えて、活性炭纖維の布は、セルロースプリカーサ、特にレーヨンプリカーサ纖維からなるのが好適である。この布は、非常に小さな平均大きさ（通常0.3～10nmの範囲）を有する孔によって特徴づけられる多孔性を備えるのが有利である。これにより、触媒粒子の拡散が最大になるとともに、触媒粒子は、電極の最適動作のために最も効果的な大きさを有することができる。

【0020】

活性炭纖維の布は、PTFEなどの疎水性材料で覆われた第1の面と、触媒粒子を固着させた第2の面とを有することを特徴とする。

【0021】

本発明の別の態様は、ガス拡散電極の作製方法を提供する。この方法は、活性炭纖維の基板を用意するステップと、基板を、電気化学反応触媒用のプリカーサに接触させるステップと、基板の纖維上に触媒粒子を固着させるようにプリカーサを処理するステップとを含む。この方法は、活性炭纖維基板を第1及び第2の面を有する凝集性生地として用いる点、第1の面付近の生地部分を疎水性材料で覆う点、及び、第2の面付近の残りの生地部分の纖維上に触媒を付着させる点を特徴とする。

【0022】

活性炭纖維の布に対し、触媒を付着させる前に、制御された酸化処理を施すの

が有利である。この結果、活性炭の布の表面化学作用を担う官能基の濃度を上げることができる。

【0023】

触媒の付着は、陽イオン交換により行ってもよいし、又は触媒用のプリカーサ塩を用いた、液体による含浸により行ってもよい。触媒を活性炭纖維上に付着させる本方法は、本出願人による特許出願WO 99/26721号に記載されている。高レベルの触媒的・電気触媒的特性を有する基板を得るために、陽イオン交換により活性炭纖維上に触媒を付着させる方法は、電気化学公報44 (Electrochimica Acta 44) (1998年、p 1455~1465) におけるピー・ピー・アンドノグロー氏らによる文献「ロジウムで変更されたピッチベースの炭素纖維電極の調製及び電気触媒的活動(Preparation and electrocatalytic activity of rhodium modified pitch-based carbon fiber electrodes)」においても認識されている。

【0024】

プリカーサが触媒塩であること、及びプリカーサの処理が、布の第1の面を通して導入したガスにより塩を還元するステップを含むのが有利である。

【0025】

したがって、上記処理により得られる全ての活性触媒は、電極が使用されている際、後でガスに必ずアクセスできる。その結果、触媒を最大限利用することができる。したがって、このようにして得られる電極は、活性化された布により支持された各活性部位にガスが到達できる、アレイ状のミクロな通路を提供する。

【0026】

活性炭纖維の布は、種々の方法で得ることができる。

【0027】

第1の可能性は、炭素プリカーサ纖維の布、特にセルロースの布、さらに具体的にレーヨンの布を用いること、及び、炭素プリカーサを炭化するための熱処理を行うことである。得られた炭素纖維の布は、酸化雰囲気下での熱処理により活性化される。

【0028】

第2の可能性は、炭素プリカーサ纖維の布から始めて、これを、炭化後に、直接活性炭纖維の布を得るのに適当な組成物に含浸させることである。炭素プリカーサは、好ましくはセルロース、特にレーヨンである。含浸は、セルロースの脱水を促進する機能を備えた無機材料（例えばリン酸）を含む組成物を用いて行われる。

【0029】

活性炭纖維の布を部分的に疎水性材料で覆う方法は種々考えられる。布の第1の面を被覆してもよいし、布の第1の面上に配置した疎水性材料のシートとともに布をローラにかけ、疎水性材料のシートを布の第1の面に固着させてもよいし、あるいは、疎水性材料を含む組成物を布の第1の面上に散布し、第2の面を例えば120～160℃の範囲で加熱して第2の面に上記組成物が固着しないようにしてもよい。

【0030】

疎水性材料は、触媒を付着させる前に行われる熱処理により焼結され、したがって、疎水性材料が触媒に作用しないようにする。

【0031】

また、本方法は、ストリップ状の活性炭纖維の布を移動させながら行い、その後、布を電極として切断するのが有利である。

【0032】

(好適な実施形態の詳細な説明)

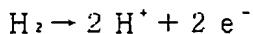
図1は、陽子交換膜を有する燃料電池の電気化学的電池における、本発明のガス拡散電極10を示す。

【0033】

こうした電池において、それぞれ水素ガス(H₂)と酸素ガス(O₂)が供給される2つの電極は、触媒を支持する。この触媒は、通常、粒子状の白金(Pt)である。これら電極は、陽子交換SO³⁻イオン基を備えた、固体の電解質の膜(通常、デュポン・ドゥ・ヌムール社の「ナフィオ」)により分離されている。

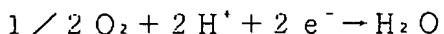
【0034】

H₂が供給されるアノードにおける触媒反応は以下に示す通りである。



【0035】

陽子 (2 H^+) は、膜を通ってカソードに移動し、そこで以下に示す触媒反応が行われる。



【0036】

アノードとカソードの間の陽子 (2 e^-) の流れは、燃料電池の外部負荷に利用される電流を発生させる。

【0037】

電極10（例えばアノード）は、活性炭纖維の布12を有する。既に述べたように、構造的且つ導電機能を備えた別のタイプの凝集性生地（例えば、種々の方に向に選択的に積層され、且つ例えばニードリングにより結合させた一方向纖維のシートの束）を用いてもよい。

【0038】

供給されるガス (H_2) に曝され且つ拡散機能を備えた布12の面12aは、ガスが透過できる疎水性材料であるマトリックス14で覆われており、このマトリックス14は、布の厚さの略半分を占める。例えば材料14は微孔性のPTFEである。

【0039】

マトリックス14に覆われていない布部分、特に、面12aから離れた面12bは、触媒の粒子16、ここでは白金 (Pt) を備える。粒子を備えたこの布部分は、「ナフィオン」などの固体の電解質を含有するとともにPTFEなどの疎水性材料を含有できるマトリックス18で覆われている。「ナフィオン」、PTFEの重量%は、それぞれ90%、10%が一般的である。

【0040】

カソードの構造は、アノードに類似するが、カソードに付着した触媒の量、及び「ナフィオン」とPTFEの相対比は異なってもよい。

【0041】

PTFEは、その疎水性の性質により、電流を集め役割をする活性炭纖維の

布が、反応により生じる水で濡れるのを防止する。

【0042】

P T F E 以外の微孔性の疎水性材料も、マトリックス14、18に適している。特に、例えばP V D F (フッ化ポリビニリデン) やP V F (フッ化ポリビニル)などのフッ素で処理したポリマーを選ぶことも可能である。これらは、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよいし、あるいはP T F Eとともに用いてもよい。

【0043】

活性炭纖維の布は、セルロースプリカーサ纖維、特にレーヨンプリカーサ纖維からなるのが好ましい。金属触媒が、白金で構成される場合だけでなく、ルテニウム、レニウム、パラジウム、イリジウム、ニッケル、その他触媒として知られた金属又は該金属の組み合わせにより構成される場合においても、布、特にレーヨンプリカーサ纖維からできた布は、上記金属触媒を効果的に固着するのに適した、所定の表面積、微孔性、表面官能基（活性部位）密度を有する。所定の表面積とは、1グラム当たり200平方メートル (m^2/g) 以上、好適には600 m^2/g 以上であり、さらに1500 m^2/g まであるいはさらにそれ以上であってもよい。多孔性は、平均の大きさが0.3~10 nmの孔により特徴づけられる。加えて、レーヨンプリカーサ炭素纖維は、活性部位の存在を促進させるのに適した表面密度を有する、酸素で処理された基を備える。しかしながら、活性炭纖維の表面化学作用(surface chemistry)にドープを塗って、触媒がよく分散されるようにするために、布は、例えば次亜塩素酸ナトリウムを用いた制御された酸化処理を受けるのが有利である。

【0044】

本発明は、セルロース、特にレーヨンプリカーサが好適であるが、これらに限定されない。活性炭纖維の布は、前以って酸化させたポリアクリロニトリル(PAN)、フェノールプリカーサ、及び、好適には、触媒を付着させる前に例えば硝酸を用いて酸化処理した等方性ピッチから作ることができる。

【0045】

図2は、電極10の作製方法における各ステップを示す。

【0046】

第1のステップ20は、活性炭纖維の布を用意することである。上述したように、これは異なる2つの方法で行うことができる。

【0047】

第1の可能性は、炭素纖維の布から始めてこれを活性化処理することである。炭素纖維の布は、炭素プリカーサの糸から熱処理により得られる炭素の糸から直接得られる。あるいは、布は炭素プリカーサの糸から得られる。この場合、布を作った後で、炭素プリカーサの組成を変えるための熱処理を行う。

【0048】

使用される炭素プリカーサは、セルロース、特にレーヨンである。レーヨンを炭素に変えるための熱処理は、350～420℃の範囲、好適には約400℃の温度で行われる予備炭化工程と、この工程に引き続き、1000～1300℃の範囲、好適には1200℃の温度で、窒素雰囲気下で0.7～1.3分にわたって行われる、最終的な炭化工程とを含む。排出ガスに含まれる不純物の除去を補助するとともに、アルカリ性の不純物を纖維表面に移動させ、そこで（酸による洗浄を行なうことなく）脱塩水でリーンすることで不純物を除去するのを補助するために、最終炭化工程は、例えば5～60Paの範囲の低圧で行ってよい。

【0049】

これにより、炭素量が99%以上、灰の量が0.3%未満、アルカリ不純物が1500ppm未満の高純度の炭素纖維が得られる。得られた纖維はまた、構造上、平均高さLcが約1nm、平均幅Laが約3nmの数多くの小さなクリスタライトから構成される点で特筆される。これらクリスタライトは、グラフェンプレーン(graphene planes)の縁で多くの活性部位を提供する。このプレーンは、炭化処理後に生地が再度空気に曝される際に、表面の官能基の形成を補助する。その後の活性化処理により、表面の官能基の密度がかなり増幅される。

【0050】

活性化処理は、蒸気、好適には二酸化炭素、又は二酸化炭素と蒸気の混合物などの酸化雰囲気下で、炭素纖維の布を熱処理することにより行われる。熱処理は

、所望の所定表面積に応じて、好適には850～950℃の範囲で、時間は好適には50～300分で行われる。酸化用ガスが流れ続けるオーブン内の熱処理ゾーンに、炭素繊維の布を通すことにより、連続して活性化処理を行うことができる。この方法は、例えば、仏特許公開番号FR 2741363 Aに記載されている。

【0051】

活性化処理により布は所望の所定表面積・多孔性を有するようになる。所定の表面積とは、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。多孔性は、0.3～10nmの範囲の平均直径を有する孔と、全体に占める孔の割合が30～50%であることにより特徴づけられる。これは、公知の小角度X線散乱法(SAXS法)により測定される。これは、散乱強度が炭素繊維の孔の全体に占める割合に関連するように、からの空間(孔)と物体(炭素)との間に電子密度コントラストが存在するような条件のもとで、繊維をX線に曝露する工程を含む。

【0052】

第2の可能性は、炭素プリカーサ繊維の布から始めて、これを、炭化処理後に、直接活性炭繊維の布を得るために適した組成物に含浸させることである。

【0053】

炭素プリカーサは、好適にはセルロース、特にレーヨンである。含浸は、セルロースの脱水を促進する機能を有する無機材料を含む組成物を用いて行われる。無機材料は、例えば、リン酸、塩化亜鉛、硫酸カリウム、水酸化カリウム、リン酸二アンモニウム、塩化アンモニウムから選択される。含浸は、リン酸を含む組成物により行われ、これにより、布に固着する酸の重量が乾燥した布の重量の10～22%の範囲になるようにするのが好適である。熱処理は、1～15℃/分の範囲の速度で温度を上げる工程と、その後、不活性雰囲気下又は反応活性剤(例えば二酸化炭素や蒸気)を含む雰囲気下で、350～500℃の範囲の温度に保持する工程とを含む。この方法は、本出願人により出願された国際特許出願WO98/41678 A号に記載されている。これにより、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、例えば約 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ あるいはそれ以上の所定の表面積を有する活性炭繊

維の布を得ることができる。導電率を向上させるために、例えば窒素など非酸化雰囲気下で、約1000°Cで約3分間前処理してもよい。

【0054】

上述した2つの可能性のいずれかにおいても、得られた活性炭纖維の導電率は、カーボンブラックを含むレーヨンプリカーサを用いて向上させることができる。このカーボンブラックは、紡糸前にビスコース溶液に混ぜ合わせられる。

【0055】

第2のステップ22は、活性炭の布に対し制御された酸化処理を行うことであり、これにより、その表面化学作用が向上するとともに、その後の触媒粒子の拡散が促進する。

【0056】

この制御された酸化処理は、布を、酸化用組成物（酸化剤）を有する溶液内に浸し、その後、可能な限り、布を洗浄し、水でリノスし、乾燥することにより行われる。例えば、酸化用組成物は、次亜塩素酸ナトリウムNaOClの溶液であり、洗浄は、その後塩酸の溶液に通すことにより行われる。例えば硝酸HNO₃などの他の酸化用組成物を用いることができる。酸化が「制御」されると、酸化用組成物に対する曝露が、例えば、周囲温度で、活性塩素を2.5%含んだNaOClの溶液に、1~3時間の間に制限されることを意味する。

【0057】

次のステップ24は、面12aを有する活性炭纖維の布の一部を、微孔性の疎水性材料のマトリックスで覆うことである。別の面12bは被覆されないままである。

【0058】

布の面12aを液状の組成物で覆うことができる。これは、布が全く濡れないように且つ面12aのみにマトリックスが形成されるように、布12より大きな表面張力を有する液状組成物を用いることで行われる。例えば、1つ又はそれ以上のフッ化処理したポリマー（例えばPTFE、PVDF、PVFなど）上に設けたエマルジョンが用いられる。ポリマーには、1つ又はそれ以上の湿润剤が添加されている。

【0059】

別の可能性は、ノズルを用いて疎水性材料を、布の面12a上に散布するとともに、別の面12bを熱風で加熱することである。加熱処理は、120～160℃の範囲の温度、例えば150℃あたりで行われる。加熱処理により、疎水性材料の粒子は、面12bに移動することができなく、したがって、面12a付近の布部分のみが被覆される。所望の量の疎水性材料は、複数の連続した通路を介して散布してもよい。疎水性材料の布表面12aに対する固着は、活性炭纖維が備えた特質により促進される。すなわち、表面化学作用は、疎水性材料の物理化学的接着を促進させるとともに、布の纖維のもつれに関連した纖維のマルチロープ組織は、疎水性材料の「機械的」接着を促進させる。

【0060】

図3に示すような変形例において、フッ化処理したポリマーの薄いシート14'を、布12の面12aに圧接し、布12とともにローラにかけたり、あるいは、布12上に貼り付けてもよい。薄いシート（例えば、重量が12～50g/m²でポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどのウェブ）を、シート14'と布12の間に設けてもよい。

【0061】

マトリックス14の材料（例えばPTFE）は、カーボンブラックで充填されるのが有利である。これは、その後、約350～390℃の範囲の温度で焼結される。

【0062】

次のステップ26は、被覆されていない布部分、すなわち面12b付近の部分に、触媒を付着させることである。

【0063】

この目的のために、触媒のプリカーサ（好適には還元反応により所望の触媒が得られるのに適したプリカーサ）を含んだ水溶液で含浸処理が行われる。白金の場合、プリカーサは、例えばH₂PtCl₆である。マトリックス14の疎水性により、含浸は、所望の目的物である、被覆されていない布12部分に制限される。

【0064】

含浸後、白金は、水素ガスの流れの下で還元される。水素ガスは、微孔性のマトリックス14に覆われた面12aを通って導かれるのが有利である。このようにして還元された白金は、その後、水素ガス又は別のガスに必ず利用できるようになる。このようにして形成された通路は、電極使用中に触媒に向かうガス拡散が制限される問題を解消するのに役に立つ。

【0065】

変形例では、触媒は、陽イオン交換により付着させてもよい。活性炭纖維の布12は、触媒プリカーサ塩を溶解させた、アンモニアを含んだ溶液内に導かれる。これとともに溶液には窒素の泡を発生させる。触媒が白金の場合、プリカーサ塩は、Pt(NH₃)₆Cl₂であり、アンモニアとプリカーサ塩とのモル比は、例えば1～0.01である。装置は、平衡に達するまで約1時間放置してもよい。アンモニア媒質において、陽子は、炭素纖維の表面における-OH基のアンカーパートから取り出され、その結果、金属塩Pt(NH₃)₆²⁺、2Cl⁻とのイオン結合の形成が促進される。金属Ptが、イオン結合により、活性炭纖維の表面に強固に固定されると、生地は洗浄・乾燥される。その後、白金は、例えば、水素ガスを流すことにより還元される。水素ガスは、布12の面12aを介して供給されるのが有利である。

【0066】

活性炭纖維の布用にセルロースプリカーサ、特にレーヨンプリカーサを使用することで、非常に小さな粒子状の金属触媒を固着させるのに適するように布を作製するための微孔性及び表面官能基密度（活性部位）の両方を布が呈することになる。レーヨンプリカーサ炭素纖維は、活性部位の存在を補助する残余酸素密度を有する。したがって、高密度の表面官能基が得られ、この密度はさらに、制御された酸化工程により大きくすることができる。ペーム(Boehm)法により特徴づけられる表面化学作用は、1グラム当たり0.3～0.8ミリメータ(meq/g)の密度で酸官能基を、制御される酸化処理の前において0.02～0.06 meq/gのカルボキシル基を、及び次亜塩素酸ナトリウムを用いた制御された酸化処理の後において2～3 meq/gのカルボキシル基を生じさせる。

【0067】

多孔性及び表面の化学作用の特性により、触媒は、平均の大きさが約1~3nm細粒状に、極めて速い分散率0.3~0.7で分散することができる。分散は、制御された酸化処理により促進される。分散率は、金属原子全体に対する表面上の金属原子の割合を示す。これは、水素化学吸着により測定される。活性炭纖維の布自身の質量に対する付着白金の質量%は、容易に3%を超え、7%あるいはそれ以上に到達可能である。液体を用いた含浸により、あるいは陽イオン交換及び還元により触媒を固着する方法はまた、触媒を活性炭の布上に一様に分散させる特別の利点を有する。

【0068】

特に、陽子交換膜を備えた燃料電池の電気化学的電池への応用として、最終ステップ28は、触媒を有する布12部分を「ナフィオン」及び疎水性材料（例えばPTFE）からなるマトリックス18で覆うことである。この目的のため、生地12の面12bには、「ナフィオン」とPTFEを所望の割合で含有する液体組成物が散布される。

【0069】

(実施例)

活性炭纖維の布は、マルチフィラメントビスコースからなるレーヨンサテンの布から作った。布は、15×15構造の織り糸（縦編み方向及び横編み方向ともに1センチ当たり糸が15本）を用いて作った。

【0070】

脱油後、布を、温度を上げて約400°Cで約12時間、その後30Paの窒素下で、約1200°Cで約1分おいて炭化した。得られた布を、二酸化炭素100%からなる大気下で、オープンの熱処理ゾーンに通して活性化した。このゾーンは、トンネル状のバッフルにより境界が形成され、このバッフルに沿って絶えず布を移動させた。活性化処理は約92°Cで行い、この温度での所要時間は約1時間であった。

【0071】

得られた活性炭の布は、以下の特徴を備えていた。

厚さ : 600 μm

所定の表面積 : 約 1000 m^2/g

炭素含有量 : 99%以上

灰含有量 : 0.3%未満

アルカリ不純物 : 1500 ppm未満

糸の大きさ : 約 65 テックス ($\text{g}/100\text{m}$)

纖維の大きさ : 平均直径 9 μm (マルチロープタイプの纖維に特徴的な外観を有する)

表面化学作用 : 纖維表面上に 0.02 ~ 0.06 meq/g のカルボキシル基を含む酸官能基の濃度 0.3 ~ 0.8 meq/g

【0072】

布に対し、次亜塩素酸ナトリウムを用いて、制御された酸化処理を行った。これは、絶えず移動する布に対し行うことができる(図4A)。

【0073】

リール30から活性炭の布12を外し、これを、活性塩素を2.5%含んだ次亜塩素酸ナトリウムNaOClを収容した容器32内に浸漬し、そこに周囲温度で2時間待機させた。その後、布を1Nの塩酸HClを収容した容器34内で洗浄し、そこに周囲温度で10分待機させた。続いて、脱塩水を収容した容器36内でリーンを行った。容器36を通過する時間は30分であった。このようにした酸化処理された活性炭の布を、オープン38内に送り、160°Cで1時間乾燥し、その後リール40に巻いた。酸化された布の表面化学作用に関し、カルボキシル基の平均密度は2.8 meq/gであった。

【0074】

引き続いて、布の面12aをPTFEで覆った。この工程もまた、連続して行うのが好適である(図4B)。

【0075】

リール40から布12を外し、これを、散布ステーション42に導き、布の面12aに対向する1つ又はそれ以上のノズル44の列と、熱風を吹付ける手段46との間に通した。ノズルからは、 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力で、カーボンブラック

を含むP T F E を供給した。送風機（図示せず）から送られた空気は、電気ヒータ装置を通って、布の面1 2 bに供給された。布の面に到達する空気の温度は、約150℃になるようにした。布の面1 2 a上に散布されたP T F E は、オープン4 8に通すことで、380℃で焼結させた。その後、布を、オープンの出口に配置されたりール5 0に巻いた。

【0076】

このようにして、布に対する重量比が10%の第1のP T F E 層を形成した。

【0077】

続いて、リール5 0に巻かれた布を外し、同様にして焼結したP T F E の第2の層を形成した。この時の散布されたP T F E の重量比は、布に対し30%とした。

【0078】

布の面1 2 a上に形成された最終的なP T F E 層は、厚みが約110μmで完全に一様であった。150℃の熱風により面1 2 bにP T F E 粒子が移動するのが妨げられたので、面1 2 bにはP T F E が全くなかった。

【0079】

部分的にP T F E で覆われた布1 2には触媒粒子が供給され、粒子は面1 2 bに付着した。この工程も、布を絶えず移動させながら行うのが好適である（図4 C）。

【0080】

リール6 0から布を外し、これを、アンモニア及び溶解塩P t (NH₃)₆C₁₂（モル比1:0.01）を収容する容器6 2に通した。これとともに容器6 2には窒素の泡を送り込んだ。容器6 2を通過する時間は約1時間であった。続いて、脱塩水を収容した容器6 4を通過（通過時間約30分）させながら洗浄を行った。

【0081】

容器6 4を通過後、布を、窒素下のもと約120℃でトンネル6 6を通過させて乾燥させた。その後、布を水素化用オープン6 8に通し、白金塩を約300℃で還元した。水素ガスは、布の面1 2 aを介して導入した。

【0082】

オープン68を通過後、布を、窒素と酸素の混合気体下（酸素の体積濃度1%）のもとでパッシバーションコンパートメント70を通過させ、保存用リール70に巻いた。

【0083】

触媒を付着させるのに用いた方法と、それより前に行った、活性炭の布の制御された酸化処理により、触媒粒子は、布表面12aを通過するガスがアクセス可能な繊維の表面上に、均一に分散することができた。これにより、還元された触媒の使用を最も効果的にすることができた。

【0084】

布に固着した白金の量は、布に対する重量比で約3%であった。

【0085】

図5は、白金塩の還元後に得られた、布の繊維82の表面上の白金粒子80を示す。

【0086】

白金粒子は、繊維表面の略全体にわたって厚さ $0.1\mu\text{m}$ で存在していた。粒度分布は図6に示されている。粒度分布は、略一様で 2.5nm を中心としていた。

【0087】

コンパートメント70におけるパッシバーション処理により、触媒粒子を有するストリップ状の布が十分に安定した状態に保たれることを可能にした。この結果、所望の大きさの電極に切断される前と、触媒を有する面12bが固体の電解質で覆われるかあるいは液体の電解質に接触するかの前（この2つは、意図した応用に応じて選択される。）とに、さらに処理を行う必要がない。

【0088】

既に述べたように、図1のマトリックス18を形成するために、「ナフィオン」及びPTFEを所望の割合で含む組成物を面12b上に散布することで、「ナフィオン」及びPTFEを有するタイプの固体の電解質で面12bで覆ってもよい。この被覆は、切断分離した電極上で行ってもよいし、リール72から絶えず

外されるストリップ上で行ってもよい。後者の場合、ストリップはその後切断される。

【0089】

上述したような方法で得られた電極はまた、液体の電解質を用いて塩素又は苛性ソーダを製造するための電気化学的電池において使用される点で有利である。

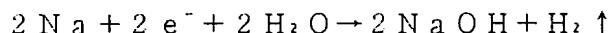
【0090】

塩素又は苛性ソーダを製造するための従来の方法では、電解質としてNaCl水溶液を含む電気化学反応器が用いられる。反応器にはアノードとカソードの間に膜が配置され、アノード側の電解質のpHが3程度、カソード側が14程度にされる。アノード側では、反応により塩素ガスが発生する。



【0091】

カソード側では、反応により苛性ソーダと水素ガスが発生し、水素ガスは通常トーチ内で燃焼する。



【0092】

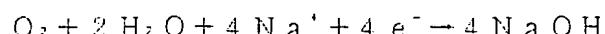
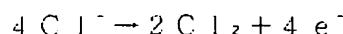
苛性ソーダと同程度の塩素が発生する。アノードとカソードの間の熱力学ボテンシャルの差は、理論的には2.18Vであるが、実際には約3Vに達する。これは、種々の反応動力学に関連したり、電解質及び膜を通る際のオーム損に関連する余分な電圧が原因である。

【0093】

空気（又は酸素）を拡散するための電極としてカソード用にガス拡散電極を用いるか、あるいは水素を拡散する電極としてアノード用にガス拡散電極を用いることにより、特別の利点を得ることができる。

【0094】

このように、カソードとして用いるガス拡散電極に酸素ガスを供給することにより、アノード側とカソード側の反応はそれぞれ以下のようになる。

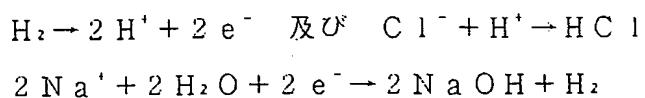


【0095】

燃焼が必要となる水素ガスは発生しない。さらに、従来の電気化学プロセスと比べて、熱力学ポテンシャルの差はかなり減少し、25~30%のエネルギーの節約となり、したがって、従来非常に多くの電力を消費する電気化学プロセスにとって極めて有効である。

【0096】

アノードとして用いるガス拡散電極に水素ガスを供給することにより、アノード側とカソード側の反応はそれぞれ以下のようになる。



【0097】

従来の電気化学プロセスと比べて、熱力学ポテンシャルの差は減少する。

【0098】

さらに、上記の場合、調剤に用いるのに適した極めて純度の高い水酸化ナトリウムが得られる。さらに、塩素ガスが発生しない。

【0099】

これまでの記載は、触媒として白金を固着させた場合についてのものである。他の金属触媒を、特に含浸処理（例えば陽イオン交換処理）を用いて、活性炭織維の布に直接固着してもよい。この場合、後で、活性炭の布を介して水素ガスを拡散させることにより還元を行うのが好適であるが、これに限るものではない。

【0100】

含浸プロセスは、酸媒質内で陰イオン複台体 MC_{1-x} 状になることのできる金属Mを用いてもよい。一方、陽イオン交換プロセスは、例えば $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{+}$, $y\text{Cl}^-$ タイプの陽イオン塩状になることのできる金属Mを用いてもよい。

【0101】

金属触媒は、白金以外の不活性の金属、例えばパラジウム、イリジウム、ロジウム、あるいは遷移元素（特にコバルト、鉄、ニッケル、銅、マンガン）から選択してもよい。また、2つの不活性金属同士、又は不活性金属と遷移元素（例えば、パラジウム-銅、又はパラジウム-ニッケルの触媒）を結合することにより

、活性炭纖維の布上にバイメタルの触媒を固着させてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るガス拡散電極の第1の実施形態を示す概略図。

【図2】 図1の電極を作製する方法における連続したステップを示す図。

【図3】 本発明に係るガス拡散電極の第2の実施形態を示す概略図。

【図4】 移動するストリップ状の活性炭纖維の布に対して本発明に係る方法を行う様子を示す図。

【図5】 本発明に係る方法により作製した電極において、活性炭纖維の表面上の触媒粒子を示す、透過型電子顕微鏡による図。

【図6】 本発明に係る方法により作製した電極の活性炭纖維上に固着した触媒粒子に関する粒度分布を表わすヒストグラム。

【図1】

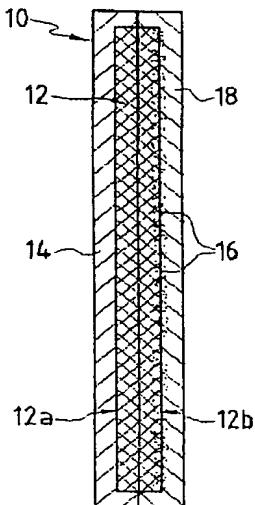
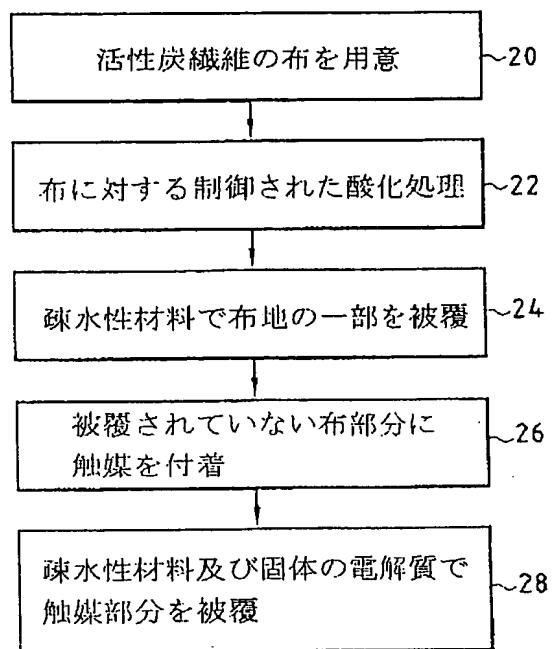


FIG.1

【図2】



【図3】

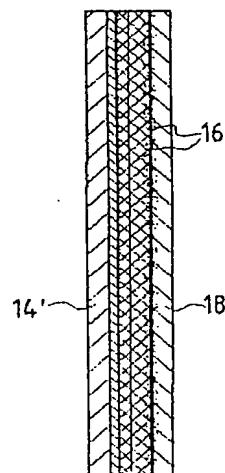


FIG.3

【図4A】

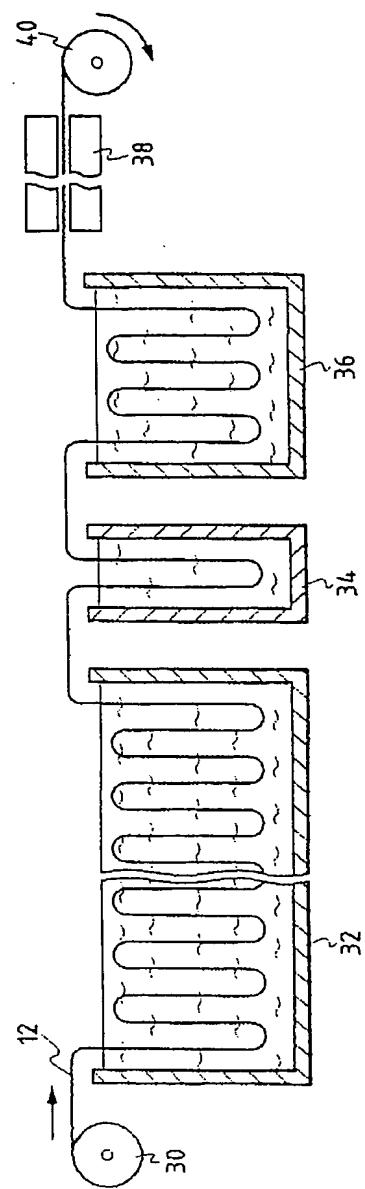
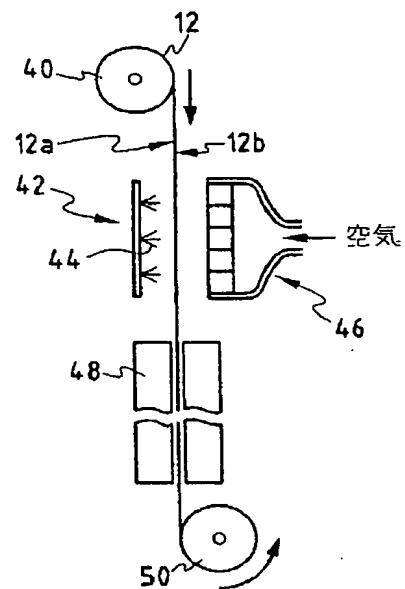
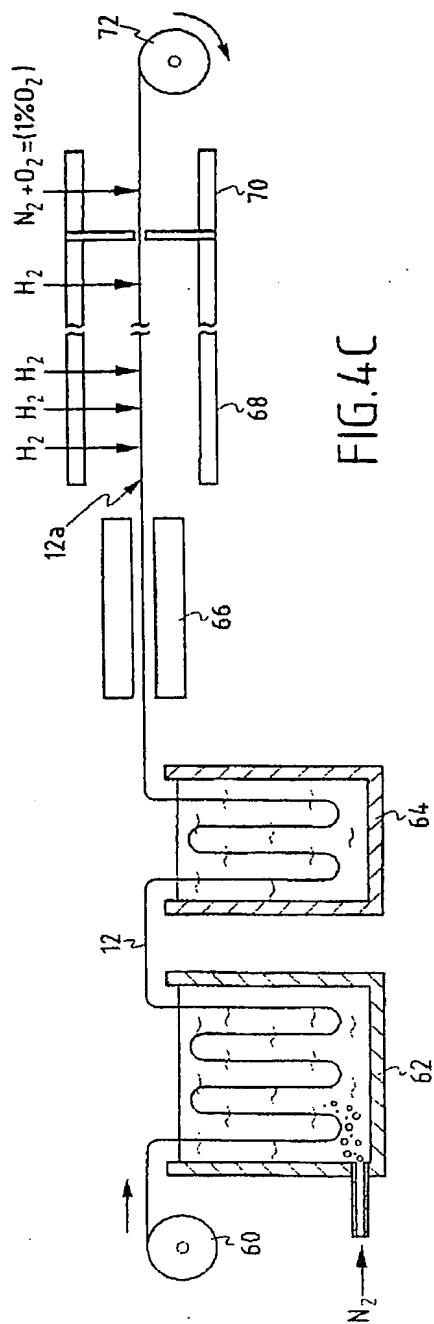


FIG. 4A

【図4B】



【図4C】



【図5】

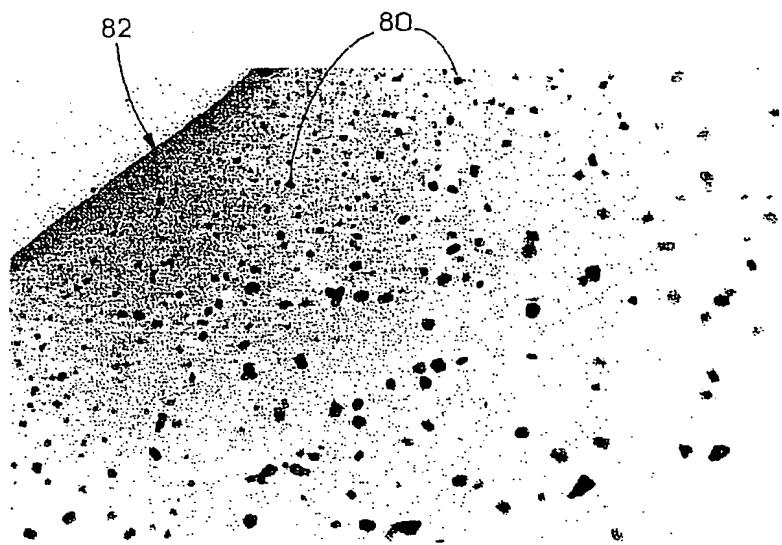
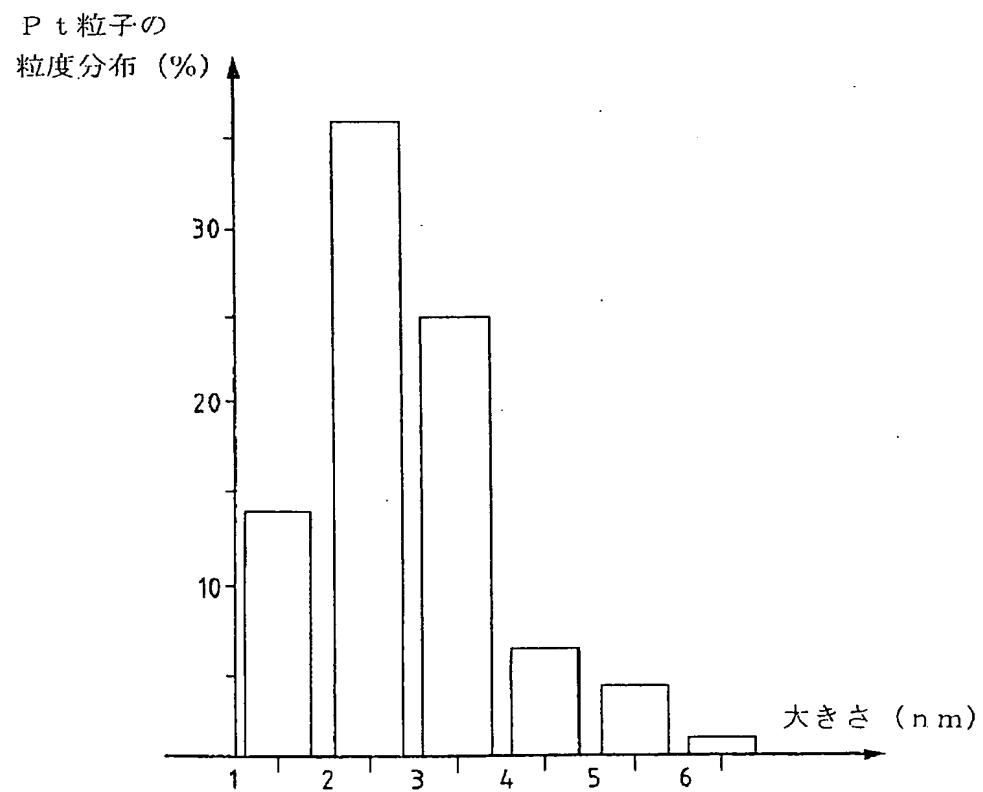


FIG.5

【図6】



【國際調查報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/FR 99/03316 | |
|---|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (IPC 7 : H01M 4/96 H01M 4/86 C25B 1/00 D01F 9/16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifying and IPC | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) (IPC 7 : H01M C25B D01F B01S) | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | |
| A | J-H. LJEW, Y-G. SHUL, T-H. LEE, S-K. RYU, B-S. RHEE : « Cathode performance of AFC/acetylene black hybrid electrodes for phosphoric acid fuel cell » TANSO, No. 155, 1992, page 407-410 XP002119196 Cited in the application Page 407, left-hand column, paragraph 1 -right-hand column, paragraph 2 table 1 Page 405, left-hand column, paragraph 2 --- | 1,3,7,8 | |
| A | | 16 | |
| | | - | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Further documents are listed in the continuation of box C. | <input checked="" type="checkbox"/> | Patent family members are listed in annex. |
| * Special categories of cited documents: | | <input type="checkbox"/> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention <input type="checkbox"/> "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone <input type="checkbox"/> "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art <input type="checkbox"/> "&" document member of the same patent family | |
| Date of the actual completion of the international search 7 April 2000 (07.04.00) | | Date of mailing of the international search report 19 April 2000 (19.04.00) | |
| Name and mailing address of the JSA/RU European Patent Office | | Authorized officer Telephone No. | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/FR 99/03316 |
|---|--|--|
| C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | T. YAMAMOTO, D. A. TRYK, K. HASHIMOTO, A. FUJISHIMA, M. OKAWA: "Electrochemical reduction of CO ₂ in micropores" STUDIES ON SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, vol. 114, 1998, pages 585-588, XP002119197 cited in the application page 585, paragraph 2 --- | 1,16,19 |
| A | ANDONOGLOU P P ET AL: "Preparation and electrocatalytic activity of rhodium modified pitch-based carbon fiber electrodes" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 44, no. 8-9, 1 December 1998 (198-12-01), page 1455-1465 XP004144575 ISSN: 0013-4686 cited in the application page 1455, right-hand column, paragraph 2 page 1456, left-hand column, paragraph 5 - paragraph 6 --- | 1,16,18 |
| A | FR 2 318 680 A (SHELL INT RESEARCH) page 1, line 5 - line 9 page 2, line 19 - line 30 page 3, line 27 - line 36 page 4, line 15 - line 30 page 5, line 4 - line 7 page 5, line 24 - line 37 page 11, line 26 - line 31 page 17, line 27 - line 34 ---- | 1-5,16-19 |
| A | WO 99 26721 A (PARMENTIER PHILIPPE; PERRARD ALAIN (FR); MESSIER BUGATTI (FR); JOL) 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application page 2, line 12 - line 23 page 3, line 7 - line 23 page 4, line 24 - line 31 page 5, line 18 - line 29 page 7, line 3 - line 12 page 8, line 4 - line 16 page 9, line 3 - line 31 ---- | 25 |
| P,A | Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992) | 2-5,7,8,17-19,27 |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members | | | International Application No PCT/FR 99/03316 | |
|---|---------------------|---|--|--|
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
| FR 2318680 A | 18-02-1977 | GB 1547162 A AU 502398 B AU 1605376 A CA 1084477 A DE 2632623 A JP 1373386 C JP 52013490 A JP 61040459 B NL 7608012 A SE 7608262 A | 06-06-1979 26-07-1979 26-01-1978 26-08-1980 10-02-1977 07-04-1987 01-02-1977 09-09-1986 25-01-1977 23-01-1977 | |
| WO 9926721 A | 03-06-1999 | FR 2771309 A | 28-05-1999 | |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|---|-------|--------------|-----------|
| C 25 B 11/02 | 3 0 1 | C 25 B 11/02 | 3 0 1 |
| 11/03 | | 11/03 | |
| 11/12 | | 11/12 | |
| H 01 M 4/88 | | H 01 M 4/88 | C |
| | | | H |
| | | | K |
| | | | Z |
| 8/02 | | 8/02 | E |
| 8/10 | | 8/10 | |
| (72)発明者 フィリップ・バルマンティエ フランス、エフー69100ビルレールバンヌ、 リュ・ルイ・ベッカー146番 | | | |
| F ターム(参考) 4K011 AA04 AA12 AA23 AA31 BA03 BA04 BA07 CA04 DA03 4K021 AA03 AB01 BA03 DB12 DB13 DB16 DB19 DB31 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB08 BB09 BB11 BB17 DD06 EE07 EE08 HH02 HH04 5H026 AA06 BB01 BB04 BB06 BB10 CC01 CX03 CX05 EE05 HH02 HH04 | | | |